(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3653761号
(P3653761)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 35/02	B01J	35/02	J
A61L 9/01	A61L	9/01	E
B01D 53/86	B01J	37/02	301M
B01J 37/02	B01D	53/36	H
	B01D	53/36	J

請求項の数 1　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-313967
(22)出願日　平成6年11月11日(1994.11.11)
(65)公開番号　特開平8-131842
(43)公開日　平成8年5月28日(1996.5.28)
審査請求日　平成13年2月26日(2001.2.26)

前置審査

(73)特許権者　000010087
東陶機器株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号
(74)代理人　100085257
弁理士　小山　有
(72)発明者　早川　信
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　東陶機器株式会社内
(72)発明者　千国　真
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　東陶機器株式会社内

審査官　安齋　美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒を有する部材の形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱硬化性材料からなるバインダーを基材に塗布し、３００℃以下の温度での熱処理または放置により増粘させた後に光触媒粒子を塗布することによりバインダー層に光触媒層の下層の一部が埋設されるようにし、この後熱処理することにより硬化させて、基材表面にバインダー層を形成し、その上にバインダー層に下層の一部が埋設されるように光触媒層を形成した後、３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ^{2}以上含む光を照射して、光触媒粒子表面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させることを特徴とする光触媒作用を有する部材の形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、タイル、ガラス、衛生陶器、化粧合板、便座シート等の基材の表面に、抗菌性、防汚性、脱臭性やＮＯｘ等の有害物質を分解する機能を有する部材に関する。
【０００２】
【従来の技術】
基材の表面に、抗菌性、防汚性および脱臭性等の機能を付加する方法として、従来より基材表面にアナターゼ型酸化チタン等の光触媒粒子の薄膜を形成する方法が提案されている。その１つの方法としてアナターゼ型酸化チタンをバインダーに混練し、これを基材表面に塗布して熱処理する方法が知られている。他の方法として、本出願人が特開平５－２５

３５４４号公報において開示した、居住空間の壁面、床面あるいは天井面を構成する板状部材の表面にバインダー層を形成し、このバインダー層の表面にアナターゼ型酸化チタンを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダー層から露出するように吹き付けて付着させ、次いで３００℃以上９００℃未満の範囲で加熱してバインダー層を溶融せしめた後、冷却してバインダー層を固化せしめるようにしたことを特徴とする脱臭機能を備えた板状部材の製造方法がある。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

アナターゼ型酸化チタン粒子をバインダーに混練し、これを基材表面に塗布して熱処理する方法では、光触媒であるアナターゼ型酸化チタン粒子の活性なサイトの大部分をバインダーが覆ってしまうため、脱臭性等の光触媒作用による特性が充分でなかった。

また、特開平５－２５３５４４号公報の方法では、３００℃以上９００℃未満で熱処理すれば脱臭性が良好だが、３００℃未満の低温で良好な脱臭特性が得られなかった。したがって耐熱性のないプラスチック等の基材に、優れた脱臭特性等の良好な光触媒活性を付加することは困難であった。その理由として基材に光触媒粒子を均一に塗布するためには前工程において光触媒微粒子を懸濁液中に単分散させる必要があり、そのために有機系の分散剤を添加しており、その分散剤が３００℃未満では充分に分解、気化せず、光触媒粒子上の活性なサイトを覆うように残留しているためと考えられる。

本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであり、３００℃未満の低温の熱処理でも良好な光触媒活性を有する部材を提供することを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明では、基材表面にバインダー層を形成し、その上にバインダー層に下層の一部が埋設されるように光触媒層を形成することにより得られる光触媒作用を有する部材において、前記バインダーを熱硬化性材料で構成し、前記バインダーを基材に塗布し、３００℃以下の温度での熱処理または放置により増粘させた後に光触媒粒子を塗布することによりバインダー層に光触媒層の下層の一部が埋設する。この後、熱処理により硬化させ、更に、３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ^{2}以上含む光を照射して、光触媒表面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させることにより光触媒作用を発揮しうるようにした。

【０００５】

また、光触媒作用を有する部材の形成方法において、基材表面に、主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を形成後、３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ２以上含む光を照射して、光触媒粒子上の熱硬化性樹脂を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させた。

更に、基材表面に、熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂を介して主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を形成後、３９０ｎｍ以下の波長の光をＩ．７ｍＷ／ｃｍ２以上含む光を照射して、光触媒粒子上の熱硬化性樹脂を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させた。

【０００６】

以下詳述する。

ここで基材の材質は、陶磁器、セラミック、金属、ガラス、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂あるいはその複合物等基本的に何でもよい。

基材の形状もどのようなものでもよく、球状物、円柱物、円筒物やタイル、壁材、床材等の板状物などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴槽、流し台、便座シートなどの複雑形状のものでも構わない。更に、基材表面は多孔質でも緻密質でもよい。

【０００７】

バインダーの種類も、フッ素樹脂、シロキサン樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性材料でもよい。ただし後工程で紫外線を含む光を照射することから光耐蝕性材料であることが好ましい。また、３００℃以下の熱処理しかできない場合に本願の有用性が特に高いことから

、熱硬化性材料では３００℃以下で硬化しうる材料であることが好ましい。これらの条件を満たす材料としては、熱硬化性材料ではフッ素樹脂、シロキサン樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【０００８】

これらのバインダー層を基材上に塗布する方法としては、熱可塑性材料を用いた場合には、スプレー・コーティング法、ロール・コーティング法、ディップ・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法を用いてもよい。またバインダー成分は必ずしも部材完成時のバインダー組成と一致している必要はない。バインダーが樹脂の場合も、その組成の樹脂の溶液を用いてもよいしそれ以外の方法でもよい。

【０００９】

バインダー層の上に光触媒粒子を塗布する前に、塗布したバインダー層を乾燥し、水分等を蒸発させてもよい。この際の乾燥方法は、室温放置による方法、基材とともに加熱する方法等がある。

【００１０】

また、バインダー層の上に光触媒粒子を塗布する前に、塗布したバインダー層を基材の軟化温度より低く、バインダー層が部材完成時のバインダー組成に変化し、なおかつ軟化する温度で熱処理してもよい。この方法によれば、バインダー層の上に光触媒粒子を形成する時に予めバインダー層がより平滑になるので、塗布する光触媒粒子が少量でも充分な効果を発揮できるようになる。

【００１１】

熱硬化材料を用いた場合には、バインダーを硬化剤と混合して基材に塗布する方法は、例えば熱硬化性樹脂に希釈剤を添加し、次いで硬化剤を添加して得た混合液を基材表面に塗布することにより行う。

増粘粘性は１０５ｐｏｉｓｅ以上１０７５ｐｏｉｓｅ未満にすることが望ましい。１０５ｐｏｉｓｅ以上の高粘性値にしてから光触媒粒子を塗布することにより、光触媒粒子がバインダー層中に完全に埋没してしまわない状態での埋設が可能となり、また１０７５ｐｏｉｓｅ未満にすることにより、光触媒粒子層の少なくとも最下層部はその一部がバインダー下層に埋設されうるようになるからである。

【００１２】

光触媒層とは、光触媒作用を有する層であり、主として光触媒粒子からなる層をいう。ここで光触媒粒子とは、防臭機能、抗菌機能等を発揮するのに充分なバンド・ギャップを有する半導体粒子のことである。光触媒粒子が抗菌機能を有する理由としては所定以上の電圧が印加されることにより感電死するという説（特公平４－２９３９３号公報）もあるが、一般には防臭特性と同様に、光照射時に生じる活性酸素のためと考えられている。活性酸素を生成するためには、半導体の伝導帯の位置がバンドモデルで表すとき水素発生電位より上方にあり、かつ価電子帯の上端が酸素発生電位より下方にあることを要する。この条件を満たす半導体には、TiO_2、$SrTiO_3$、ZnO、SiC、GaP、CdS、CdSe、MoS_3等がある。また微粒化すると伝導帯の位置は上方に移動するので、１～１０ｎｍ程度の微粒子ならば、SnO_2、Fe_2O_3、WO_3、Bi_2O_3等も活性酸素を生成しうる可能性がある。このうち化学的に安定で、安価に活性の高い微粒子を得ることができることから、アナターゼ型酸化チタンが特に好ましい。

【００１３】

上記光触媒粒子をバインダー層表面に、塗布する方法は、基本的に出発原料に適当な処理を施したものをバインダー層上に塗布することにより行う。

出発原料としては、光触媒組成物質のゾル懸濁液が望ましいが、その他光触媒組成の微粒子の懸濁液等も使用できる。いずれの場合においても均一な塗膜をするためには、分散剤等の表面処理剤を添加し懸濁液中の光触媒組成物が凝集しないようにする必要がある。バインダー層上への塗布は、スプレー・コーティング法、ロール・コーティング法、ディップ・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法を用いてもよい。

【００１４】
光触媒層のバインダー層への埋設厚さは、光触媒層の厚さの１／４以上埋設されていることが、基材との結合強度上好ましい。ここで光触媒層の厚さとは、ＥＰＭＡ等による断面方向の光触媒粒子を構成する成分元素分析により求め、光触媒粒子を構成する成分元素量がほぼ一定である上層部と光触媒粒子を構成する成分元素量が減少し始める深さからバインダーを構成する成分元素量が一定になり始める深さの間にある埋設部からなる。
【００１５】
光触媒に付着する表面処理剤は、主として光触媒粒子の出発原料のゾルを分散するために添加される成分からなる。具体的には、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、トリメチロールアミン、シリコン樹脂、アルキルクロロシランなどが挙げられる。
【００１６】
３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ２以上含む光の光源としてはＢＬＢ蛍光灯、紫外線ランプ、殺菌灯、キセノンランプ、水銀灯などが挙げられる。３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ２以上含まなければならない理由は、シリコン樹脂等の分散剤成分はある程度の光耐蝕性を有するため、この程度の紫外線強度がなければ分解しないためである。この際、紫外線波長は短いほど分散剤の分解は速いが、バインダーの種類によってはバインダーも分解するおそれがあり、かつ人体にも有害である。このことから２５０ｎｍ以上であるほうがよい。また照度も３ｍＷ／ｃｍ２程度までは照度の増加とともに分解速度が速まるが、それ以上では照度を増加させても分解速度向上にはあまり寄与しないので、３ｍＷ／ｃｍ２以下で充分である。
【００１７】
以上の工程を図１に模式的に示す。基材１上にバインダー層２を介して光触媒層３が、バインダー層２に下層の一部を埋設して形成されている。４は、光触媒活性を阻害する表面処理剤などからなる層である。ＵＶは、３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ２以上含む光を示す。
【００１８】
次に、基材表面に、主として光触媒粒子（５）と熱硬化性樹脂（６）からなる層を形成して、同様に紫外線を照射し、光触媒層を露出させたものについて、説明する。（２図参照）この方法でも熱硬化性樹脂により、光触媒粒子は基材に強固に固定され、かつ３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ２以上含む光を照射することにより、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、表面処理剤および光源方向にある熱硬化性樹脂が優先的に分解、気化され、光触媒粒子を外気に露出させるので、充分な光触媒活性を得ることができる。
また、主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層の形成方法は、例えばよく分散された光触媒ゾル懸濁液に熱硬化性樹脂、希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を基材表面に塗布し、熱処理して形成する。
【００１９】
ここで光触媒ゾル懸濁液中のゾルは結晶径０．０５μｍ以下、より好ましくは０．０１μｍ以下がよい。結晶径が小さいほど光触媒活性が高いからである。また光触媒ゾル懸濁液中のゾルはできるだけ単分散していることが望ましい。分散性がよいほど、均一な塗膜が可能だからである。
【００２０】
ここで使用する熱硬化性樹脂は、白色光や通常の蛍光灯レベル光に対しては光耐蝕性があるほうが望ましい。そのほうが使用時の耐久性に優れるからである。その意味でシロキサン樹脂、フッ素樹脂が特に好ましい。
【００２１】
希釈剤は光触媒ゾルと熱硬化性樹脂からなる混合液の粘性を低下させ、基材表面に該混合液を塗布しやすくするために添加する。したがって、ここで使用する希釈剤はこの目的を達成しうる溶媒であれば基本的に何でもよい。例えば、水、エタノール、プロパノール等

が使用できる。

【００２２】

混合液の基材への塗布方法も、スプレー・コーティング法、ロール・コーティング法、ディップ・コーティング法、スピン・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法でもよい。

熱処理も、電気炉、ガス窯、真空炉、加圧炉等を用いるのが一般的であるが、それに限られるものではない。

【００２３】

主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を基材表面に熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層（中間層：７）を介して形成させてもよい。（３図参照）この方法によれば、基材に凹凸等があっても基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層により、光触媒層を塗布する前に極めて平滑な面を形成できるので、光触媒層を容易に均一に形成できる。また基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層により基材との結合を充分にできるので、基材の表面に凹凸がある場合でも光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を薄く形成できるとともに基材の表面付近に光触媒粒子を集中させることができるので、後工程である３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ^{2}以上含む光を照射する工程をより短時間で済ませることができる。また上面に光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層が存在するので、後工程および使用時に分解、気化されるのに充分な強度を有する紫外線は中間に配する熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層までは到達しないのでこの部分の熱硬化性樹脂については任意に選べる。例えば、低コスト化のため安価なエポキシ樹脂を選んでもよいし、意匠性を持たせるため着色樹脂を用いてもよい。

【００２４】

ここで基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層の形成方法は、例えば熱硬化性樹脂に希釈剤を添加し、次いで硬化剤を添加して得た混合液を基材表面に塗布し、熱処理または放置により固化させて形成する。また光触媒層の中間に配した層が光硬化性樹脂層の場合は熱処理の代わりに紫外線を含む光を照射する。

【００２５】

ここで希釈剤は、混合液の粘性を低下させ、基材表面に該混合液を塗布しやすくするために添加する。したがって、ここで使用する希釈剤はこの目的を達成しうる溶媒であれば基本的に何でもよい。例えば、水、エタノール、プロパノール等が使用できる。

【００２６】

更に、４図（ａ）、（ｂ）に示すように、上記方法により基材表面に露出した光触媒層に形成された間隙にその間隙よりも小さな粒子（間隙粒子：８）を充填させることにより、耐摩耗性をさらに向上できるので、望ましい。

【００２７】

ここで間隙よりも小さな粒子は、無機結晶質の素材からなることが好ましく、より好ましくは光触媒活性を有することから酸化チタン、酸化スズ、酸化第二鉄、酸化亜鉛、酸化ビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等の酸化物半導体がよい。

間隙よりも小さな粒子の大きさは、基本的には生成する気孔径あるいは凹凸の平均値より小さければよい。

間隙よりも小さな粒子の量は、表面の開気孔率が２０％未満になる程度に加えることが望ましい。汚れが付着しにくくなるからである。

【００２８】

【作用】

バインダーを熱硬化性材料で構成し、前記バインダーを基材に塗布し、３００℃以下の温度での熱処理または放置により増粘させた後に光触媒粒子を塗布することによりバインダー層に光触媒層の下層の一部が埋設することが出来、この後、熱処理により硬化せしめられ、更に、３９０ｎｍ以下の波長の光を１．７ｍＷ／ｃｍ^{2}以上含む光を照射することにより、光触媒表面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気

に露出させることが可能となり、部材に充分な光触媒活性を付与することができる。

【００２９】

【参考例】

参考例１．１０ｃｍ角のアルミナ基材の表面に、平均粒径０．０１μｍの酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、１０重量％のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、１５０℃で焼成し、比較試料を得た。この試料に種々の光源を所定時間照射して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性Ｒ３０（Ｌ）を評価した。ここで光照射時の防臭特性Ｒ３０（Ｌ）は、１１Ｌのガラス容器内に試料面を光源（ＢＬＢ蛍光灯４Ｗ）から８ｃｍの距離に配置し、メチルメルカプタンガスを初期濃度３ｐｐｍとなるように容器内に注入し、３０分光照射した後の濃度変化率である。結果を表１に示す。その結果紫外線強度が１．６９ｍＷ／ｃｍ２以上では防臭特性が５０％をこえ、２ｍＷ／ｃｍ２以上では防臭特性がＲ３０（Ｌ）が７０％をこえる良好な結果を示した。ここで紫外線強度が１．６９ｍＷ／ｃｍ２以上で良好な結果を示したのは、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、表面処理剤および光源方向にある熱硬化性樹脂が優先的に分解、気化され、光触媒粒子が外気に露出されたためと解される。

【００３０】

【表１】

光源	紫外線強度（Ｗ／ｃｍ²）	照射時間（日）	Ｒ３０（Ｌ）（％）
なし	－	－	３０
ＢＬＢ	0.3	7	３２
ＢＬＢ	1.69	5	５２
紫外線ランプ	2.0	3	７４
紫外線ランプ	3.0	1	８２

【００３１】

【実施例】

実施例１．１０ｃｍ角のアルミナ基材の表面にシロキサン樹脂に希釈剤と硬化剤を添加した溶液を塗布し、室温で約６時間乾燥後、平均粒径０．０１μｍの酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、１０重量％のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、１５０℃で焼成し、比較試料を得た。この試料に種々の光源を所定時間照射して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性Ｒ３０（Ｌ）を評価した。結果を表２に示す。その結果紫外線強度が１．６９ｍＷ／ｃｍ２以上では防臭特性が６０％をこえ、２ｍＷ／ｃｍ２以上では防臭特性Ｒ３０（Ｌ）が８０％をこえる良好な結果を示した。ここで紫外線強度が１．６９ｍＷ／ｃｍ２以上で良好な結果を示したのは、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、それにより熱処理により気化、分解できない光触媒粒子表面のうちの光照射面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させることができ、その結果光触媒粒子が外気に露出されたためと解される。

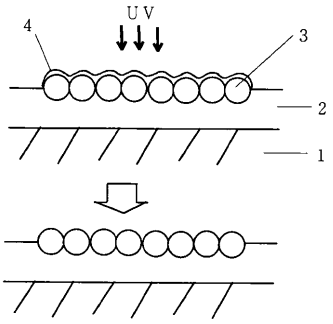
【００３２】

【表２】

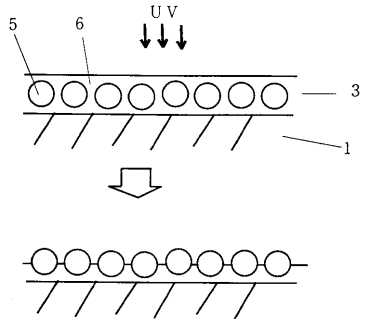
光源	紫外線強度（W／ｃｍ²）	照射時間（日）	Ｒ３０（Ｌ）（%）
なし	ー	ー	３４
ＢＬＢ	0.3	7	３８
ＢＬＢ	1.69	5	６１
紫外線ランプ	2.0	3	８２
紫外線ランプ	3.0	1	８４

【００３３】
実施例３．１０ｃｍ角のアルミナ基材の表面にシロキサン樹脂に希釈剤と硬化剤を添加した溶液を塗布し、室温で約６時間乾燥後、平均粒径０．０１μｍの酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、１０重量％のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、１５０℃で焼成した。この段階での部材表面の粒子間隙は平均して０．１～０．２μｍ程度であった。この後、紫外線強度が２ｍＷ／ｃｍ２の光（紫外線ランプ）を３日間照射後、Ｒ３０（Ｌ）が８０％をこえることを確認した後、平均粒径０．００３５μｍの酸化スズゾルを酸化チタンに対して７０重量％表面に塗布し、１１０℃で乾燥して試料を得た。この試料においてもＲ３０（Ｌ）は８１％と良好な結果を示した。またプラスチック消しゴムを用いた摺動試験をすると、酸化スズを添加しなかった試料では５回未満の摺動で傷が入り、酸化チタンが剥離したが、酸化スズを添加した試料では１０回以上の摺動でも変化がなくなった。以上のことから部材の表面に形成された間隙にその間隙よりも小さな酸化スズ粒子を充填させることにより、耐摩耗性が向上することが確認された。
【００３４】
【発明の効果】
以上のように、本発明によれば、３００℃未満の低温で処理した光触媒作用を有する層を形成した場合であっても、良好な光触媒活性を有する部材を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の実施例を示す図。
【図２】本発明の参考例を示す図。
【図３】本発明の他の実施例を示す図。
【図４】本発明の他の実施例を示す図。

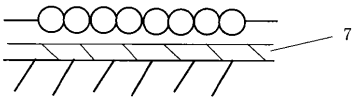
【図１】



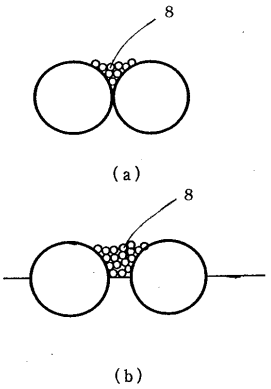
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－２５３５４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６０１３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７１４０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 21/00～38/74
C01G 23/00～23/08
JSTPlus(JOIS)